

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-104352

(43)Date of publication of application : 09.04.2003

(51)Int.Cl.

B65D 1/09
B32B 9/00
C08J 7/06
C23C 14/06
C23C 14/20
C23C 16/42
// C08L101:00

(21)Application number : 2001-299045

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.09.2001

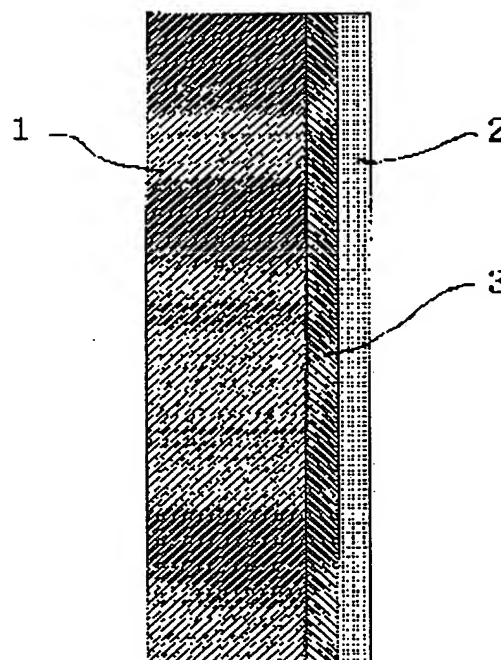
(72)Inventor : MATSUOKA TAKEYUKI
KAKEMURA TOSHIAKI
KASHIMA HIROTO
TSUJINO MANABU

(54) PLASTIC CONTAINER WITH BARRIER PROPERTIES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastic container enabling the properties of plastic, which permeate low-molecular gas such as oxygen, carbon dioxide and steam, to be reliably reduced by covering the plastic container with a thin film, and forming thereon a thin film which causes no deterioration in barrier properties even in the case where contents are brought into direct contact with the plastic container and are subjected to retorting treatment or the like.

SOLUTION: A plastic base material 1 of the plastic container is covered with silicon compound vapor-deposited thin film layers, and at least the outermost face layer of the vapor-deposited layers consists of a silicon compound vapor-deposited thin film layer 2 mainly composed of silicon carbide or silicon nitride. For example, the plastic base material 1 is covered with a silicon compound vapor-deposited thin film layer 3 mainly composed of silicon oxide, and an upper face of the thin film layer 3 is covered with the silicon compound vapor-deposited thin film layer 2, as the outermost layer which is mainly composed of silicon carbide or silicon nitride.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The barrier property plastic envelope which a silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer is covered on a plastics base material, and is characterized by consisting of a silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer of this vacuum evaporatio no thin film layer to which the outermost surface layer uses silicon carbide or silicon nitride as a principal component at least.

[Claim 2] The barrier property plastic envelope which the coat of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer which uses oxidation silicon as a principal component on a plastics base material is carried out, and is characterized by consisting of a silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer of this vacuum evaporatio no thin film layer to which the outermost surface layer uses silicon carbide or silicon nitride as a principal component at least.

[Claim 3] The barrier property plastic envelope characterized by being claim 1 and the barrier property plastic envelope of two publications, and the total thickness of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer by which the coat was carried out on said plastics base material being 5-100nm.

[Claim 4] The barrier property plastic envelope characterized by the atomic-weight presentation ratio of the oxygen in the film of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer formed in said outermost surface layer being 30% or less in claim 1 thru/or the barrier property plastic envelope of three given in any 1 term.

[Claim 5] The barrier property plastic envelope characterized by forming the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer formed in the outermost surface layer at least by PVD vacuum deposition in the barrier property plastic envelope of claim 1 thru/or claim 4 given in any 1 term, and using silicon carbide and silicon nitride as the ingredient.

[Claim 6] The barrier property plastic envelope characterized by forming the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer formed in the outermost surface layer by CVD vacuum deposition in the barrier property plastic envelope of claim 1 thru/or claim 4 given in any 1 term, and using the organosilicon compound monomer as the ingredient.

[Claim 7] The barrier property plastic envelope characterized by said organosilicon compound monomer being an organosilicon compound monomer which does not contain oxygen in a barrier property plastic envelope according to claim 6.

[Claim 8] The barrier property plastic envelope which is a barrier property plastic envelope of claim 1 thru/or claim 7 given in any 1 term, and is characterized by the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer of said outermost surface layer consisting of structure which touches contents directly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the plastic envelope excellent in physical properties, such as barrier property manufactured by forming the thin film which has barrier property with vacuum evaporation technique in a plastic envelope.

[0002]

[Description of the Prior Art] The plastic envelope is widely used as a container in the field with the various food fields, drugs fields, etc. recently [here] from various properties, such as the ease of the shaping, and lightweight nature, a point which is low cost further.

[0003] However, the plastic envelope has the property which penetrates low-molecular gas like oxygen, a carbon dioxide, and a steam, and had the field which must be compensated as a container. Although various policies are taken in order to solve many of these problems, each has various problems and it has not solved completely.

[0004] For example, as one of the approaches which reduces the gas permeability of a plastic envelope, the laminating of two or more plastic material is carried out, or there is an approach which has blended enough and is carried out. although until gas permeability can be reduced to some extent if these approaches are used, in the time of using it for the container which asks for higher barrier property, it cannot decrease to the target gas permeability, and also has the problem of causing trouble also in respect of recycle. Moreover, the cost of the resin to be used is also very high.

[0005] Although carrying out insert molding of the film with high gas barrier property etc. is performed to others in order to raise gas barrier property, it has the problem that a forming cycle will become complicated and manufacture costs will also become high.

[0006] The technique of using a vacuum deposition method for a plastic envelope, and performing a coat (membrane formation) is known in recent years [here]. For example, the thin film which uses vacuum evaporation technique for a film and has barrier property is made to form, it is laminated and there are some which manufacture a film bag or form the thin film which uses vacuum evaporation technique for a plastics bottle inside-and-outside side, and has barrier property. As these problems, when the vacuum evaporatio no side touched contents and directly, the vacuum evaporatio no film deteriorated, and when barrier property fell or retorting etc. was performed, it had the problem that barrier property fell similarly.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is offering the plastic envelope which formed the thin film with which barrier property's does not fall even if it reduces certainly the property penetrating low-molecular gas like the oxygen of plastics, a carbon dioxide, and a steam, by carrying out the coat of the thin film to a plastic envelope and performs direct contact, retorting, etc. of contents in this invention while solving the conventional trouble.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, a silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer is covered on a plastics base material, and invention of claim 1 is a barrier property plastic envelope characterized by consisting of a silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer of this vacuum evaporatio no thin film layer to which the outermost surface layer uses silicon carbide or silicon nitride as a principal component at least.

[0009] It is the barrier property plastic envelope characterized by carrying out the coat of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer which uses oxidation silicon as a principal component on a plastics base material, and invention of claim 2 consisting of a silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer of this vacuum evaporatio no thin film layer to which the outermost surface layer uses silicon carbide or silicon nitride as a principal component at least.

[0010] It is the barrier property plastic envelope with which total thickness of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer by which invention of claim 3 is above-mentioned claim 1 and the barrier property plastic envelope of two publications, and the coat was carried out on said plastics base material is characterized by being 5-100nm.

[0011] Invention of claim 4 is a barrier property plastic envelope with which the atomic-weight presentation ratio of the oxygen in the film of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer formed in said outermost surface layer is characterized by being 30% or less in above-mentioned claim 1 thru/or the barrier property plastic envelope of three given in any 1 term.

[0012] Invention of claim 5 is a barrier property plastic envelope characterized by forming the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer formed in the outermost surface layer at least by PVD vacuum deposition, and using silicon carbide and silicon nitride as the ingredient in the barrier property plastic envelope of above-mentioned claim 1 thru/or claim 4 given in any 1 term.

[0013] Invention of claim 6 is a barrier property plastic envelope characterized by forming the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer formed in the outermost surface layer by CVD vacuum deposition, and using the organosilicon compound monomer as the ingredient in the barrier property plastic envelope of above-mentioned claim 1 thru/or claim 4 given in any 1 term.

[0014] Invention of claim 7 is a barrier property plastic envelope characterized by said organosilicon compound monomer being an organosilicon compound monomer which does not contain oxygen in the barrier property plastic envelope of the claim 6 above-mentioned publication.

[0015] Invention of claim 8 is the barrier property plastic envelope of above-mentioned claim 1 thru/or claim 7 given in any 1 term, and is a barrier property plastic envelope characterized by the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer of said outermost surface layer consisting of structure which touches contents directly.

[0016]

[Embodiment of the Invention] A sectional view is shown although membranes were formed with the vacuum deposition method to the plastic envelope at drawing 1 . With a plastic envelope, as for a vacuum deposition method, PVD, a CVD method, a spatter, etc. are raised from a film-like thing here including a blow molding article and an injection-molded product.

[0017] Especially fixed does not have vacuum deposition, and as long as it can be formed by using the silicon compound of the target

silicon carbide and silicon nitride as a principal component (coat), it may use any approach.

[0018] this invention persons discovered that the film which uses silicon carbide or a silicon nitride compound as a principal component was equal to direct contact and retorting of contents while inquiring. Therefore, the barrier was improved with these silicon compounds, and it considered using these silicon compound vacuum evaporatio no thin film layers as a protective layer.

[0019] The improvement in the barrier is good for the base material 1 (or front face of a container body) of the plastic envelope shown in drawing 1 directly like this invention claim 1 to cover the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer 2 which uses silicon carbide or a silicon nitride compound as a principal component (coat formation).

[0020] Although improvement in a certain amount of oxygen barrier property can be performed also in the film configuration which uses this silicon carbide or silicon nitride as a principal component, since it is unrealizable, as for high barrier property, it is desirable to form the silicon oxide layer 3 on the base material 1 of a plastic envelope, and to form on it the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer 2 which used silicon carbide or silicon nitride as the principal component like this invention claim 2. If it is this configuration, high barrier property will be obtained with the coat of the silicon oxide layer 3, and also since a silicon oxide is transparent and colorless, light transmission can be raised. Moreover, the layer which used above-mentioned silicon carbide or above-mentioned silicon nitride as the principal component may be prepared in the inferior surface of tongue of the oxidation silicon film for the block from both sides, and adhesion.

[0021] Barrier property of total thickness of the silicon compound prepared on the base material 1 of a plastic envelope does not improve that it is desirable to be referred to as 5-100nm, and it is this below range, but it has the problem of becoming it easy to generate a crack to be this more than range. Moreover, although being set to 5-50nm is desirable as for the thickness of the silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer which used silicon carbide or silicon nitride as the principal component, it is not limited to this.

[0022] As for the atomic-weight presentation ratio of the oxygen in the silicon compound which uses the silicon carbide or silicon nitride of this invention as a principal component, it is desirable that it is 30% or less. As there are few atomic-weight presentation ratios of oxygen, they are more desirable. However, if the sample which formed membranes (coat formation) is exposed into atmospheric air, in order that [which it is sufficient for and cannot remove oxygen completely under the effect of the residual oxygen in a coat etc.] a front face may oxidize, as for the atomic-weight presentation ratio of the oxygen in the silicon compound which uses silicon carbide or silicon nitride as a principal component, considering as 30% or less is desirable.

[0023] Moreover, if the approach of forming the silicon compound which uses silicon carbide or silicon nitride as a principal component is PVD, silicon carbide or silicon nitride will be made to heat and evaporate, and the approach of forming membranes (coat formation) is mentioned. Although the ion blading effectiveness can also be performed in that case, as reactant gas, gas other than oxygen, such as inert gas and nitrogen, must perform.

[0024] If it is a CVD method, the approach of carrying out gas supply of the organosilicon compound monomer, making plasma-ize it, and carrying out coat formation is desirable. Also in this case, gas other than oxygen, such as inert gas and nitrogen, needs to perform as reactant gas.

[0025] As an organosilicon compound monomer, although a silane, a disilane, methylsilane, dimethylsilane, a trimethyl silane, a tetramethylsilane, tetramethyl disiloxane, hexa methyl disiloxane, octamethyl trisiloxane, a decamethyl tetra-siloxane, a hexa methyl disilane, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, etc. are raised, it does not limit to this. Moreover, although the monomer which does not contain oxygen as an organosilicon compound monomer is more desirable and it is more desirable to use a silane, a disilane, methylsilane, dimethylsilane, a trimethyl silane, a tetramethylsilane, a hexa methyl disilane, etc., it does not limit to this.

[0026]

[Example] The gestalt of implementation of the above-mentioned invention is explained below using an example. Moreover, barrier property was evaluated by measuring the amount of oxygen transparency before preservation of each sample of the film gestalt acquired by the example and the example of a comparison (fmol/m² · s and Pa, or mol/m² · s and Pa). Moreover, after putting these samples into a NaCl1% solution and saving for three days at 40 degrees C, it is the amount of oxygen transparency after preservation similarly. (fmol/m² · s and Pa) It measured and barrier property was evaluated. The result is shown in Table 1. In addition, f of Unit fmol is 10⁻¹⁵. A numeric value is expressed.

[0027]

[Table 1]

	酸素透過量 (保存前) (fmol/m ² · s · Pa)	酸素透過量 (保存後) (fmol/m ² · s · Pa)
実施例 1	10.4	10.4
実施例 2	6.5	6.4
実施例 3	4.2	4.8
実施例 4	4.2	4.4
実施例 5	4.2	4.2
比較例 1	350.0	370.0
比較例 2	6.5	232.5
比較例 3	4.2	200.5

[0028] The laminating of the silicon compound which makes silicon carbide the source of vacuum evaporation to the plastic film made from <example 1> polyethylene terephthalate, and uses silicon carbide as a principal component with PVD vacuum deposition was carried out. The vacuum evaporation thickness of a silicon compound was 10nm, and the atomic-weight presentation ratio of the carbon in the film, silicon, and oxygen was 3:1:1.

[0029] The laminating of the silicon compound which makes oxidation silicon the source of vacuum evaporation to the film used in the <example 2> example 1 and the same plastic film made from polyethylene terephthalate, and uses oxidation silicon as a principal component with PVD vacuum deposition was carried out. The vacuum evaporation thickness of the silicon compound which uses oxidation silicon as a principal component was 15nm, and the atomic-weight presentation ratio of the carbon in the film, silicon, and oxygen was 1:2:4. Then, the laminating of the silicon compound film which uses silicon carbide as a principal component further was carried out to the top face of the silicon compound film which uses this oxidation silicon as a principal component. The thickness of the silicon compound film which uses silicon carbide as a principal component, the presentation, and the membrane formation approach presupposed that it is the same as that of an example 1.

[0030] The laminating of the silicon oxide which uses oxidation silicon as a principal component with CVD vacuum deposition using a tetramethoxy silane and oxygen gas to the film used in the <example 3> example 1 and the same plastic film made from polyethylene terephthalate was carried out. The vacuum evaporation thickness of the silicon oxide which uses oxidation silicon as a principal component was 18nm, and the atomic-weight presentation ratio of the carbon in the film, silicon, and oxygen was 1:1:2. Then, only the tetramethoxy silane was further used for the top face of the silicon oxide film which uses this oxidation silicon as a principal component, and the laminating of the silicon oxide film which uses silicon carbide as a principal component with CVD vacuum deposition was carried out. The thickness of the silicon oxide film which uses silicon carbide as a principal component was 5nm, and the atomic-weight presentation ratio of the carbon in the film, silicon, and oxygen was 3:2:2.

[0031] The laminating of the silicon oxide which uses oxidation silicon as a principal component with CVD vacuum deposition was carried out like the <example 4> above-mentioned example 3. Then, only dimethylsilane was further used for the top face of the silicon oxide film which uses this oxidization silicon as a principal component, and the laminating of the silicon oxide film which uses silicon carbide as a principal component with CVD vacuum deposition was carried out. The thickness of the silicon oxide film which uses silicon carbide as a principal component was 8nm, and the atomic-weight presentation ratio of the carbon in the film, silicon, and oxygen was 5:2:1.

[0032] The laminating of the silicon oxide which uses oxidation silicon as a principal component with CVD vacuum deposition was carried out like the <example 5> above-mentioned example 3. Then, a disilane and nitrogen were further used for the top face of the silicon oxide film which uses this oxidization silicon as a principal component, and the laminating of the silicon compound film which uses silicon nitride as a principal component with CVD vacuum deposition was carried out. The thickness of the silicon compound film which uses silicon nitride as a principal component was 8nm, and the atomic-weight presentation ratio of the carbon in the film, silicon, oxygen, and nitrogen was 1:2:1:3.

[0033] It considered as the configuration which vapor-deposits nothing to the film used in the <example 1 of comparison> example 1, and the same plastic film made from polyethylene terephthalate.

[0034] It considered as the same configuration as an example 2 except having considered as the configuration which does not carry out the laminating of the silicon oxide film which uses silicon carbide as a principal component to the top face of the silicon compound film which uses the oxidation silicon in the <example 2 of comparison> above-mentioned example 2 as a principal component.

[0035] It considered as the same configuration as an example 3 except having considered as the configuration which does not carry out the laminating of the silicon oxide film which uses silicon carbide as a principal component to the top face of the silicon compound film which uses the oxidation silicon in the <example 3 of comparison> above-mentioned example 3 as a principal component.

[0036]

[Effect of the Invention] Even if the barrier-property plastic envelope of this invention reduces certainly the property penetrate low-molecular gas like the oxygen of plastics, a carbon dioxide, and a steam, by carrying out the coat of the thin film to a plastic envelope and performs direct contact, retorting, etc. of contents, it is effective in the ability to be able to offer the plastic envelope in which the thin film with which barrier property does not fall was formed, and able to offer the container which is equal to direct contact of contents excellent in the barrier property which solved the conventional trouble.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the gestalt of 1 operation of the barrier property plastic envelope of this invention.

[Drawing 2] The sectional view of the gestalt of other operations of the barrier property plastic envelope of this invention.

[Description of Notations]

- 1 -- Plastic envelope base material
- 2 -- Silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer which uses silicon nitride or silicon carbide as a principal component
- 3 -- Silicon compound vacuum evaporatio no thin film layer which uses a silicon oxide as a principal component

[Translation done.]

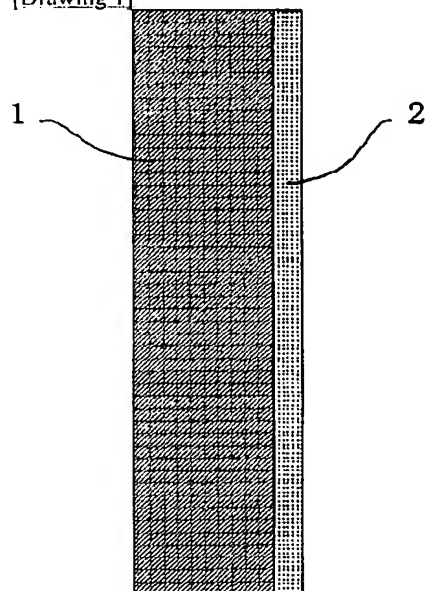
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

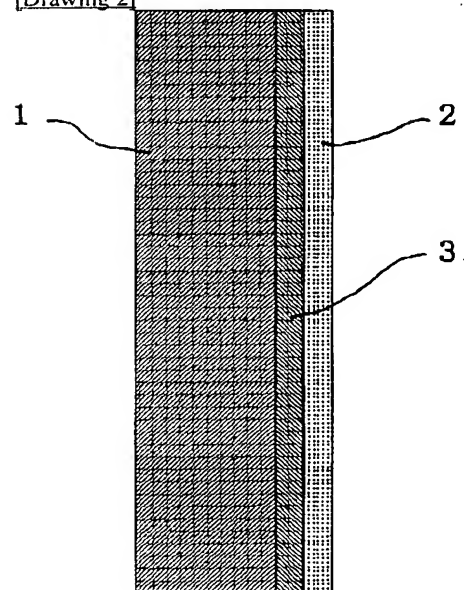
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-104352

(P2003-104352A)

(43) 公開日 平成15年4月9日 (2003.4.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
B 6 5 D 1/09		B 3 2 B 9/00	A 3 E 0 3 3
B 3 2 B 9/00		C 0 8 J 7/06	C E R Z 4 F 0 0 6
C 0 8 J 7/06	C E R		C E Z 4 F 1 0 0
	C E Z	C 2 3 C 14/06	E 4 K 0 2 9
C 2 3 C 14/06		14/20	A 4 K 0 3 0
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-299045 (P2001-299045)

(22) 出願日 平成13年9月28日 (2001.9.28)

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 松岡 建之

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 掛村 敏明

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(72) 発明者 鹿島 浩人

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

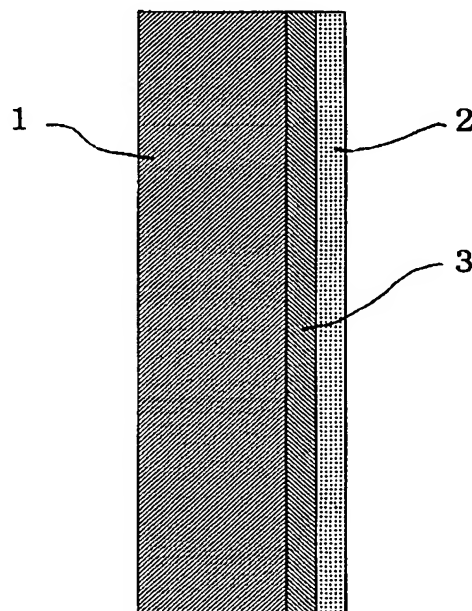
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリア性プラスチック容器

(57) 【要約】

【課題】プラスチックの酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過するという性質をプラスチック容器に薄膜を被膜することで確実に低減し、かつ内容物の直接接触及びレトルト処理等を行ってもバリア性が低下しない薄膜を形成したプラスチック容器を提供する。

【解決手段】プラスチック基材1上に珪素化合物蒸着薄膜層が被覆され、該蒸着薄膜層の少なくとも最外面層が炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層2からなるプラスチック容器であり、例えば、プラスチック基材1上に酸化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層3が被覆され、その薄膜層3の上面に最外面層として、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層2が被覆されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】プラスチック基材上に珪素化合物蒸着薄膜層が被覆され、該蒸着薄膜層の少なくとも最外面層が、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層からなることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項2】プラスチック基材上に酸化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層が被膜され、該蒸着薄膜層の少なくとも最外面層が、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層からなることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項3】請求項1、2記載のバリア性プラスチック容器であって、前記プラスチック基材上に被膜された珪素化合物蒸着薄膜層の総厚が5～100nmであることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項4】請求項1乃至3のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器において、前記最外面層に形成される珪素化合物蒸着薄膜層の膜中における酸素の原子量組成比が30%以下であることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項5】請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器において、少なくとも最外面層に形成された珪素化合物蒸着薄膜層がPVD蒸着法により形成され、その材料として炭化珪素、窒化珪素が用いられていることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項6】請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器において、最外面層に形成された珪素化合物蒸着薄膜層がCVD蒸着法により形成され、その材料として有機珪素化合物モノマーが用いられていることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項7】請求項6記載のバリア性プラスチック容器において、前記有機珪素化合物モノマーが、酸素を含有しない有機珪素化合物モノマーであることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【請求項8】請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器であって、前記最外面層の珪素化合物蒸着薄膜層が内容物と直接接する構造からなることを特徴とするバリア性プラスチック容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラスチック容器に真空蒸着法によりバリア性を有する薄膜を形成することにより製造されるバリア性等の物性にすぐれたプラスチック容器に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ここ最近、プラスチック容器は、その成形の容易性や軽量性、さらには低コストである点等の種々の特性から、食品分野や医薬品分野等の様々な分野において包装容器として広く使用されている。

【0003】しかしながら、プラスチック容器は、酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過する性質を有しており、容器として補わなければならない面があった。これらの諸問題を解決するためにいろいろな方策がとられているが、どれもさまざまな問題を抱えており、完全に解決することができていない。

【0004】例えば、プラスチック容器のガス透過性を低減する方法の1つとして、複数のプラスチック材料を積層したり、ブレンドしたりする方法がある。これらの方法を用いると、ある程度までガス透過性を低減することができるが、より高いバリア性を求める容器に使用する際などでは、目的のガス透過性まで低減することができないほか、リサイクルの面でも支障をきたすといった問題を抱えている。また、使用する樹脂のコストも非常に高いものである。

【0005】他にも、ガスバリア性を上げるため、ガスバリア性の高いフィルムをインサート成形する事などが行われているが、成形工程が複雑となり、製造費用も高くなってしまいう問題を抱えている。

【0006】ここ近年、プラスチック容器に真空蒸着法を用いて被膜（成膜）を行う技術が知られてきている。例えばフィルムに真空蒸着法を用いてバリア性を有する薄膜を形成させ、それをラミネートしてフィルム袋を製造したり、プラスチックボトル内外面に真空蒸着法を用いてバリア性を有する薄膜を形成したりしているものがある。これらの問題としては、蒸着面が内容物と直接触れると蒸着膜が劣化してバリア性が低下したり、レトルト処理などを行うと、同様にバリア性が低下するといった問題を抱えていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明では、従来の問題点を解決するとともに、プラスチックの酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過するという性質を、プラスチック容器に薄膜を被膜することで確実に低減し、かつ、内容物の直接接触および、レトルト処理等を行ってもバリア性が低下しない薄膜を形成したプラスチック容器を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】すなわち、請求項1の発明は、プラスチック基材上に珪素化合物蒸着薄膜層が被覆され、該蒸着薄膜層の少なくとも最外面層が、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層からなることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0009】請求項2の発明は、プラスチック基材上に酸化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層が被膜され、該蒸着薄膜層の少なくとも最外面層が、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層からなることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0010】請求項3の発明は、上記請求項1、2記載のバリア性プラスチック容器であって、前記プラスチック基材上に被膜された珪素化合物蒸着薄膜層の総厚が、5～100nmであることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0011】請求項4の発明は、上記請求項1乃至3のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器において、前記最外面層に形成される珪素化合物蒸着薄膜層の膜中における酸素の原子量組成比が、30%以下であることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0012】請求項5の発明は、上記請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器において、少なくとも最外面層に形成された珪素化合物蒸着薄膜層が、PVD蒸着法により形成され、その材料として炭化珪素、窒化珪素が用いられていることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0013】請求項6の発明は、上記請求項1乃至請求項4のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器において、最外面層に形成された珪素化合物蒸着薄膜層がCVD蒸着法により形成され、その材料として有機珪素化合物モノマーが用いられていることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0014】請求項7の発明は、上記請求項6記載のバリア性プラスチック容器において、前記有機珪素化合物モノマーが、酸素を含有しない有機珪素化合物モノマーであることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0015】請求項8の発明は、上記請求項1乃至請求項7のいずれか1項記載のバリア性プラスチック容器であって、前記最外面層の珪素化合物蒸着薄膜層が内容物と直接接する構造からなることを特徴とするバリア性プラスチック容器である。

【0016】

【発明の実施の形態】図1に、プラスチック容器に真空蒸着法にて成膜したものの断面図を示す。ここでプラスチック容器とは、フィルム状のものからブロー成形品・射出成形品を含み、真空蒸着法はPVD法、CVD法、スパッタ法などがあげられる。

【0017】蒸着法は特に既定はなく、目的の炭化珪素・窒化珪素の珪素化合物を主成分として成膜（被膜）が行えるものならば、どの方法を用いても良い。

【0018】本発明者らは研究を行ううち、炭化珪素もしくは窒化珪素化合物を主成分とする膜が内容物の直接接触やレトルト処理に耐えることを発見した。よって、これらの珪素化合物によりバリアを向上したり、これらの珪素化合物蒸着薄膜層を保護層として用いることを考えた。

【0019】バリア向上は、本発明請求項1のように、例えば図1に示すプラスチック容器の基材1（又は容器本体表面）に直接、炭化珪素もしくは窒化珪素化合物を

主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層2を被覆（被膜形成）すると良い。

【0020】この炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする膜構成に於いても、ある程度の酸素バリア性の向上は行えるが、高いバリア性は実現できないため、本発明請求項2のように、プラスチック容器の基材1上に、珪素酸化物層3を形成し、その上に炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とした珪素化合物蒸着薄膜層2を形成することが好ましい。この構成であれば珪素酸化物層3の被膜により高いバリア性が得られるほか、珪素酸化物は無色透明なため、光線透過率も向上させることができる。また、酸化珪素膜の下面に上述の炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とした層を両サイドからのブロック及び密着のために設けてもよい。

【0021】プラスチック容器の基材1上に設けられた珪素化合物の総厚は、5～100nmとすることが好ましく、該範囲以下であるとバリア性が向上せず、該範囲以上であるとクラックが発生し易くなるという問題を抱えている。また、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とした珪素化合物蒸着薄膜層の厚みは、5～50nmとなることが好ましいが、これに限定するものではない。

【0022】本発明の炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物中の酸素の原子量組成比は30%以下であることが好ましい。酸素の原子量組成比は少なければ少ないほど好ましい。しかし、成膜（被膜形成）を行ったサンプルを大気中にさらすと表面は酸化されるたり、被膜中の残留酸素などの影響で酸素を完全に取り除くことはできないため、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物中の酸素の原子量組成比は30%以下とすることが好ましい。

【0023】また、炭化珪素もしくは窒化珪素を主成分とする珪素化合物を形成する方法はPVD法であれば炭化珪素もしくは窒化珪素を加熱・気化させ、成膜（被膜形成）する方法が挙げられる。その際、イオンブレイディング効果も行えるが、反応ガスとしては不活性ガス・窒素などの酸素以外のガスで行わなければならない。

【0024】CVD法であれば有機珪素化合物モノマーをガス供給し、プラズマ化させて被膜形成する方法が好ましい。この際も反応ガスとしては不活性ガス・窒素などの酸素以外のガスで行う必要がある。

【0025】有機珪素化合物モノマーとしては、シラン、ジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ヘキサメチルジシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなどがあげられるが、これに限定するものではない。また、有機珪素化合物モノマーとしては酸素を含まないモノマーがより好ましく、シラン、ジシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラ

メチルシラン、ヘキサメチルジシランなどを使用することがより好ましいがこれに限定するものではない。

【0026】

【実施例】上記発明の実施の形態を、実施例を用いて以下に説明する。また、実施例及び比較例により得られたフィルム形態の各サンプルの保存前の酸素透過量 ($\text{fmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 、又は $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) を測定することによりバリア性の評価を行った。また、これらサン*

* プルを NaCl 1% 溶液に入れ、 40°C にて3日間保存した後、同様にして保存後の酸素透過量 ($\text{fmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$) を測定してバリア性の評価を行った。その結果を表1に示す。なお、単位 fmol の f は 10^{-15} の数値を表す。

【0027】

【表1】

	酸素透過量 (保存前) ($\text{fmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)	酸素透過量 (保存後) ($\text{fmol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$)
実施例1	10.4	10.4
実施例2	6.5	6.4
実施例3	4.2	4.8
実施例4	4.2	4.4
実施例5	4.2	4.2
比較例1	350.0	370.0
比較例2	6.5	232.5
比較例3	4.2	200.5

【0028】＜実施例1＞ポリエチレンテレフタレート製プラスチックフィルムに対してシリコンカーバイドを蒸着源とし、PVD蒸着法にて炭化珪素を主成分とする珪素化合物を積層した。珪素化合物の蒸着膜厚は10nmであり、膜中の炭素と珪素と酸素の原子量組成比は3:1:1であった。

【0029】＜実施例2＞実施例1で用いたフィルムと同様のポリエチレンテレフタレート製プラスチックフィルムに対して酸化珪素を蒸着源とし、PVD蒸着法にて酸化珪素を主成分とする珪素化合物を積層した。酸化珪素を主成分とする珪素化合物の蒸着膜厚は15nmであり、膜中の炭素と珪素と酸素の原子量組成比は、1:2:4であった。続いて、該酸化珪素を主成分とする珪素化合物膜の上面に、さらに炭化珪素を主成分とする珪素化合物膜を積層した。炭化珪素を主成分とする珪素化合物膜の厚み、組成、成膜方法は実施例1と同様とした。

【0030】＜実施例3＞実施例1で用いたフィルムと同様のポリエチレンテレフタレート製プラスチックフィルムに対してテトラメトキシシランと酸素ガスを用いて、CVD蒸着法にて酸化珪素を主成分とする珪素酸化物を積層した。酸化珪素を主成分とする珪素酸化物の蒸着膜厚は18nmであり、膜中の炭素と珪素と酸素の原子量組成比は1:1:2であった。続いて、該酸化珪素

を主成分とする珪素酸化物膜の上面にさらにテトラメトキシシランのみを用いて、CVD蒸着法にて炭化珪素を主成分とする珪素酸化物膜を積層した。炭化珪素を主成分とする珪素酸化物膜の厚みは5nmであり、膜中の炭素と珪素と酸素の原子量組成比は3:2:2であった。

【0031】＜実施例4＞上記実施例3と同様にして、CVD蒸着法にて酸化珪素を主成分とする珪素酸化物を積層した。続いて、該酸化珪素を主成分とする珪素酸化物膜の上面にさらにジメチルシランのみを用いて、CVD蒸着法にて炭化珪素を主成分とする珪素酸化物膜を積層した。炭化珪素を主成分とする珪素酸化物膜の厚みは8nmであり、膜中の炭素と珪素と酸素の原子量組成比は5:2:1であった。

【0032】＜実施例5＞上記実施例3と同様にして、CVD蒸着法にて酸化珪素を主成分とする珪素酸化物を積層した。続いて、該酸化珪素を主成分とする珪素酸化物膜の上面にさらにジシランと窒素を用いて、CVD蒸着法にて窒化珪素を主成分とする珪素化合物膜を積層した。窒化珪素を主成分とする珪素化合物膜の厚みは8nmであり、膜中の炭素と珪素と酸素と窒素の原子量組成比は1:2:1:3であった。

【0033】＜比較例1＞実施例1で用いたフィルムと同様のポリエチレンテレフタレート製プラスチックフィルムに対して、何も蒸着を行わない構成とした。

【0034】＜比較例2＞上記実施例2における酸化珪素を主成分とする珪素化合物膜の上面に、炭化珪素を主成分とする珪素酸化物膜を積層しない構成とした以外は、実施例2と同様の構成とした。

【0035】＜比較例3＞上記実施例3における酸化珪素を主成分とする珪素化合物膜の上面に、炭化珪素を主成分とする珪素酸化物膜を積層しない構成とした以外は、実施例3と同様の構成とした。

【0036】

【発明の効果】本発明のバリア性プラスチック容器は、プラスチックの酸素や二酸化炭素、水蒸気のような低分子ガスを透過するという性質を、プラスチック容器に薄膜を被膜することで確実に低減し、かつ、内容物の直接接触及びレトルト処理等を行っても、バリア性が低下し*

* ない薄膜を形成したプラスチック容器を提供でき、従来の問題点を解決したバリア性に優れた内容物の直接接触に耐える容器を提供できる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のバリア性プラスチック容器の一実施の形態の断面図。

【図2】本発明のバリア性プラスチック容器の他の実施の形態の断面図。

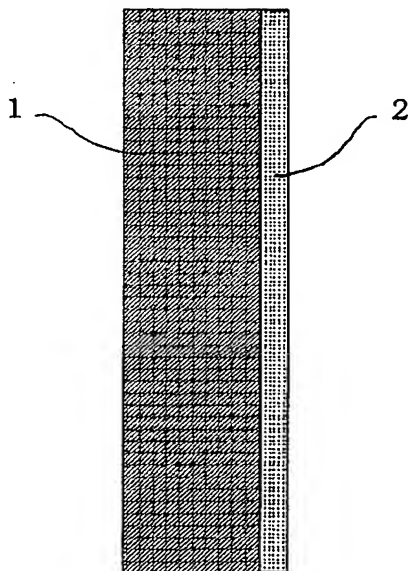
【符号の説明】

1…プラスチック容器基材

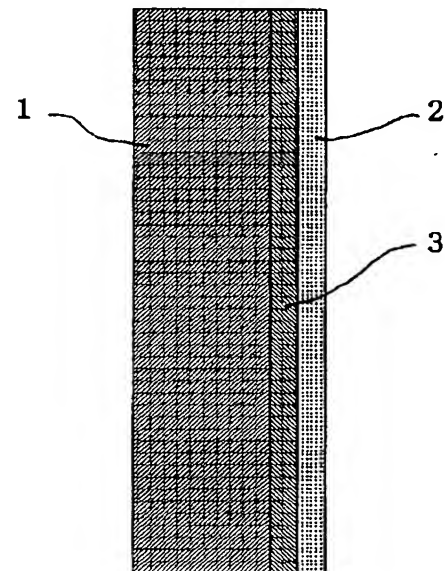
2…窒化珪素もしくは炭化珪素を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層

3…珪素酸化物を主成分とする珪素化合物蒸着薄膜層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 2 3 C 14/20

C 2 3 C 16/42

16/42

C 0 8 L 101:00

// C 0 8 L 101:00

B 6 5 D 1/00

B

(72)発明者 辻野 学

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

F ターム(参考) 3E033 BA06 BA18 BB10 CA16 FA02
FA03
4F006 AA11 AA31 AA35 AB76 BA05
CA07 DA01
4F100 AA16C AA20A AA32B AD05C
AH06C AK01A AK42 BA03
BA07 BA10C BA27 EH66B
EH66C GB16 JD02 YY00B
YY00C
4K029 AA11 AA26 BA46 BA52 BA56
BA58 BC00 BD00 CA01 DB05
EA01
4K030 AA06 AA09 AA18 BA37 BA40
BA44 CA07 CA11 JA01 LA01
LA24